

超ナノ微粒子ダイヤモンド粉末への Cr ドープによる磁性付与

富永亜希^{1,2,3}, 檜木野宏², 花田賢志³, 吉武 剛^{1,2,3}

¹九州大学総理工学研究院, ²九州大学大学院総合理工学府, ³九州大学シンクロトロン光利用
研究センター

(本文)

ダイヤモンドは、優れた物理特性を有し、さらに、異種原子のドーピングや表面修飾により機能性の付与が可能であるため、幅広い分野での応用が期待されている。炭素原子から成るナノダイヤモンドは特に生体適合性の高さからドラッグキャリアとしての利用が検討されている。これまで、我々は、新たな方法として同軸型アークプラズマガン(CAPG)を用いた方法を提案し、UNCD 粒子が粉末状態で得られることを実証した。この方法は作製条件に自由度があり、粒径制御やドーピングに有利と考えられる。一方で、ダイヤモンド中に Cr が II 価の状態が存在すれば、磁性を帯びることも他の研究により明らかになっている。そこで、本法の特徴を活かし、Cr のドーピングによる粉末ナノダイヤモンドの磁性機能付与化を試みた。

発表当日は、本法で作製した、Cr ドープ粉末ナノダイヤモンドの電子線回折像やその回折の一部から得られる暗視野像、それと Cr ドープ粉末ナノダイヤモンドの回折像との XRD スペクトルとの比較による粒径や結晶性評価を行い、XPS, NEXAFS, XAFS により、Cr の存在位置を解析し結果を報告する予定で、更に、磁性の発現の有無を示した VSM, SQUID の結果の併せ報告する。



超ナノ微粒子ダイヤモンド粉末へのCrドーピングによる磁性付与

○富永亜希^{1,2,3}, 檜木野宏², 花田賢志³, 吉武剛^{1,2,3}

¹九州大学総理工学研究院, ²九州大学大学院総合理工学府, ³九州大学シンクロtron光利用研究センター

粉末超微結晶ダイヤモンド(UNCD)粒子

UltraNanoCrystalline Diamond (UNCD)粉末

→直径2-10 nmのダイヤモンドから成る粉末

UNCD粉末の特徴

- 高い化学的安定性.
- 人体に対して無害.
- 大きな比表面積.

→ ドラッグデリバリーシステム(DDS)用のキャリア(担体)として応用

結晶サイズ	30 nm	比表面積	57 m ² /g
	3 nm		428 m ² /g

磁気誘導型DDS 現在は、5nmサイズの磁性金属ナノ粒子が主流

UNCD粉末に磁性を付与してモニタリング型のDDS材を目指す

外部磁場による薬剤の輸送・固定の制御が可能
→ 薬剤が必要な場所に必要量だけ輸送.

薬物作用の増強・必要最低限の投薬・副作用の軽減

Ref: KITAMOTO Yoshitaka, Nedo Press Release

磁性を付与したUNCD粉末 → 主に薬学分野における応用が期待される

同軸型アークプラズマ銃(CAPD法)の仕組・メカニズム

特徴 (薄層作製での実績)

- 放出粒子の占めるイオンの割合が大きい.
- 陰極シリンダーはイオン種を集めエネルギーを持ったイオンによる激しい状態が起るので、この状態は、ダイヤモンドの核生成にとって望ましい.
- 作製速度が極めて速い. (薄膜では 400 nm/min以上) ※ 80 nm/min (PLD法)
- 大面積化にめどがついている(真空メーカー)

Ref: K. Hanada et al / Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 08JF09

目的: 機能性付与の為の、磁性機能化した粉末微粒子ダイヤモンド作製法の開発と磁性保有条件の調査

CrドーピングナノダイヤモンドのTEM像観察

九州大学TEMにより観察

(a) 明視野像 (b) 暗視野像と電子線回折像

電子線の照射により像観察が難しいTEM観察にも成功

ダイヤモンド結晶サイズ: 3-7 nm

XAFS 測定 (XANES 部分の解析)

九州大学ビームライン (SAGA-LS, BL6) にて測定

Cr-K 端 5900 eV 付近の測定 XANESスペクトルのプロファイルは、

- 10 at.%では、ref Cr₂O₃に近く、10 at.%では、ref Cr₂C₃に近い。
- 10 at.%のスペクトルは、II+III 価のCr (Cr₂Cr₃)のスペクトルに酷似している。→ 10 at.%の試料が磁性発現した原因であると考えられる。

磁性の有り無しで XANES スペクトルプロファイルに違いが出た

粉末ナノダイヤモンドの新規作製法の確立 + in-situドーピングによる磁性付与の実現

超微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン超微結晶 (UNCD/a-C:H膜)

- a-C:H中に無数のUNCD (<math>< 10\text{ nm}</math>)が存在^[2,3].
- 成膜時に異種元素のドーピングが可能 (UNCD内部へのin-situドーピング)^[1,2].

Ref: T. Yoshitake et al., JJAP 46, L936, (2007).
T. Yoshitake et al., JJAP 49, 015503, (2010).

UNCD/a-C:H膜の作製技術をもとにして超ナノ微粒子ダイヤモンド粉末を生産

Crドーピングによる磁性の発現

ダイヤモンド格子中にCr原子がII価の状態であることで、磁性が発現する磁離子磁気状態が報告されている^[4].

Ref: E. M. Benecha et al., Physical Review B, 84 (2011) 235201.

ダイヤモンド格子中にCrをin-situドーピングすることにより磁性粉末ナノダイヤモンドの創製を行う.

- 磁性測定を行い、磁性が発現しているか確かめる.
- 放射光を用いた構造解析により磁性発現のメカニズムを明らかにする.

実験方法, 評価法

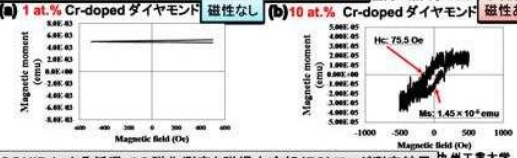
作製条件

ターゲット	Crを混ぜ込んだグラファイト (Cr量: 1, 10 at.%)
基板	SiO ₂
温度	550 °C
繰り返し周波数	5 Hz
照射パルス数	24000 ~ pulse (80 min ~)
作製速度	1.46 nm / pulse
電気容量	720 μF
電圧	100 V

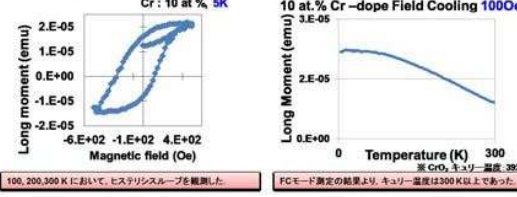
評価方法

- TEM, XR-XRD → ダイヤモンドの存在の確認 (透過型電子顕微鏡, シンクロtron光粉末X線回折)
- VSM, SQUID → 磁性特性 (試料振動型磁力計, 超電導量子干渉素子)
- EXAFS → 原子間距離等構造の観察. (広域X線吸収微細構造)
- XANES → ダイヤモンド格子中Crの価数状態観察 (X線吸収端近傍構造)

VSMによる磁性率の測定 (ヒステリシス測定)



SQUIDによる低温での磁性測定と磁場中冷却(FC)モード測定結果



まとめ

- 同軸型アークプラズマガン(CAPG)を用いることで、超ナノ微粒子ダイヤモンド粉末を作製することに成功した。
- グラファイトターゲットの中に予めCr-dopeを行っても、粒径10 nm以下のダイヤモンド微結晶が生成することを確認した。
- 10 at.% Cr-dopedでは、磁性が確認された。さらに、10 at.% Cr-dopedでは、Cr原子がII価の状態がダイヤモンド格子中に取り込まれている可能性が高いと考えられるXAFSの結果を得ることが出来た。
- 本作製法は、作製雰囲気や組み合わせによる条件を容易に変更でき、幅広い機能化と制御の可能性を有している。

謝辞

研究助成に際する感謝

- > JSPS科学研究費助成事業 課題番号24710121の助成を受けております
- > 日本文学化学会 2012年度研究助成, 大和記念助成 第42回研究助成の助成を受けております

測定に際する感謝

- > XRD測定 九州大学シンクロtron光利用研究センター (SAGA-LS) 課題番号: 1303019A の成果測定に際し、同センターの観測員と共同研究員、高次実験員に多大なるご支援頂きました。
- > XAFS測定 九州大学シンクロtron光利用研究センターの課題番号2012R011の成果の一部であります。ここに感謝の意を述べ、杉山武晴先生並びに神谷和幸氏に深く感謝申し上げます。
- > TEM測定 九州大学超高圧電子顕微鏡室、および、九州大学大学院総合理工学研究院、量子プロセス専攻に属する電子顕微鏡室にも測定に際して、ご協力頂きました。重ねて感謝申し上げます。
- > 磁性評価 VSM (福岡工業大学), SQUID (九州工業大学) それぞれのスタッフの皆様、学生各位にご協力頂きました。感謝致します。